

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-102758
(P2001-102758A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001. 4. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコト* (参考)
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	T 5 E 3 4 6
1/03	6 1 0	1/03	6 1 0 L

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-281603

(22) 出願日 平成11年10月1日 (1999. 10. 1)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 登坂 祐治

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成

工業株式会社下館事業所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

Fターム(参考) 5E346 CC08 CC09 EE05 EE08 GG09

HH31

(54) 【発明の名称】 プリント配線板とそのプリント配線板に用いる絶縁樹脂シート並びにその絶縁樹脂シートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】厚さが薄くても絶縁抵抗が高いプリント配線板と、そのようなプリント配線板に用いたときに作業性に優れた絶縁樹脂シートと、その製造方法を提供する。

【解決手段】エポキシ樹脂、ゴム成分、及び充填材からなる絶縁層を有するプリント配線板と、エポキシ樹脂、ゴム成分、及び充填材からなる絶縁層とキャリアフィルムからなるプリント配線板に用いる絶縁樹脂シートと、エポキシ樹脂、ゴム成分、及び充填材を含むワニスを、キャリアフィルムに塗布し、加熱・乾燥させるプリント配線板用絶縁樹脂シートの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ樹脂、ゴム成分、及び充填材からなる絶縁層を有するプリント配線板。

【請求項2】エポキシ樹脂、ゴム成分、及び充填材からなる絶縁層とキャリアフィルムからなるプリント配線板に用いる絶縁樹脂シート。

【請求項3】エポキシ樹脂、ゴム成分、及び充填材を含むワニスを、キャリアフィルムに塗布し、加熱・乾燥させるプリント配線板用絶縁樹脂シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板とそのプリント配線板に用いる絶縁樹脂シート並びにその絶縁樹脂シートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体チップ等の電子部品は、その集積密度が非常に高くなってきており、それに伴って、電子部品を搭載するプリント配線板も配線の多層化、精細化や接続穴径の縮小化および接続穴間隔の狭小化などの高密度化が行われている。プリント配線板の多層化は、大きく分けて二通りの方法があり、一方は、予め複数の基板に導体回路を形成しておき、これらを、ピンで位置合わせし、プリプレグによって接合することにより多層化するピン—ラミネーション方式として知られており、他方は、内層回路板の上に絶縁層を形成し、その上に回路導体を形成し、その回路導体と内層回路板とを接続することを必要な層数だけ繰り返して多層化するビルドアップ法として知られている。

【0003】ピン—ラミネーション方式では、基板と基板の接合がガラスクロスや紙などの補強剤に樹脂を含浸したプリプレグを用いて行われるため、厚さを薄くできないという問題から、近年では、絶縁層に紙やガラスクロスなどの補強繊維を用いない樹脂単独のものや樹脂と樹脂に分散した充填材からなるものが用いられるようになり、厚さを薄くできるようになってきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、厚さを薄くすると、絶縁抵抗が小さくなるので、たとえば絶縁層中のイオン性不純物等を減らすようにして絶縁抵抗を高めるように改良されてきてはいるが、ますますの薄型化が要求されている今日では、そのような対策だけでは不十分であるという課題がある。また、内層回路板の上に絶縁層を形成する作業として、いちいちワニスを塗布し、加熱・乾燥していたのでは、効率が低いので、キャリアフィルムにワニスを塗布し、加熱・乾燥して半硬化状にした絶縁樹脂シートを用いれば、絶縁樹脂シートを製造するのはほとんどの部分を自動化でき大量に作製できるので、コストを押さえることもでき、また、内層回路板上に絶縁層を形成するのに、その絶縁樹脂シートを重ねて加圧・加熱して積層一体化するだけでよく、塗布作業

に伴うワニスの調整や厚さの調整を内層回路板が代わるたびに行う必要がなく効率がよいが、薄い絶縁樹脂シートは、半硬化状でひびが入りやすく、わずかのことで、割れたり、端部が欠けたりするので作業性があまりよくないという課題がある。

【0005】本発明は、厚さが薄くても絶縁抵抗が高いプリント配線板と、そのようなプリント配線板に用いたときに作業性に優れた絶縁樹脂シートと、その製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のプリント配線板は、エポキシ樹脂、ゴム成分、及び充填材からなる絶縁層を有することを特徴とする。

【0007】また、本発明のプリント配線板に用いる絶縁樹脂シートは、エポキシ樹脂、ゴム成分、及び充填材からなる絶縁層とキャリアフィルムからなることを特徴とする。

【0008】さらにまた、本発明のプリント配線板用絶縁樹脂シートの製造方法は、エポキシ樹脂、ゴム成分、及び充填材を含むワニスを、キャリアフィルムに塗布し、加熱・乾燥させることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】エポキシ樹脂には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールADエポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、及びそれらのハロゲン化物、水素添加物等があり任意の何種類を併用することもできる。また、これらのエポキシ樹脂を混合する方法、手順、温度にも制限はない。製造された絶縁樹脂に難燃性が必要とされる場合は、必須成分のビスフェノールA、ビスフェノールFまたはビスフェノールADとホルムアルデヒドとの重縮合物のグリシジルエーテル化物、あるいはそれらの混合物の他にハロゲン化エポキシ樹脂を配合することが好ましい。また、それらのハロゲン化エポキシを添加せずに難燃性を満足させるためにテトラプロモビスフェノールA、デカプロモジフェニルエーテル、酸化アンチモン、テトラフェニルフォスフィン、酸化亜鉛等の一般に難燃剤、難燃助剤と言われる化合物を特性が著しく低下しない範囲で添加することもできる。これらの難燃剤や難燃助剤は、およそエポキシ樹脂100重量部に対して30重量部以下加えることが好ましく、30重量部を越えると、特性が向上しないか、および／または絶縁性が低下するおそれがある。

【0010】エポキシ樹脂には、通常硬化剤を混合する。この硬化剤には、ジシアンジアミド、ノボラック型フェノール樹脂、トリプロモビスフェノールA、またビ

スフェノールAとホルムアルデヒドの重縮合物を用いることができ、ビスフェノールAモノマが含まれていても良い。配合量は、ジシアンジアミドでは、エポキシ樹脂のエポキシ1当量に対して、0.4～0.6当量の範囲が好ましく、0.4当量未満では、硬化しない部分が残る、機械強度が低下し、0.6当量を越えると、硬化剤が残り、絶縁抵抗が小さくなるおそれがある。硬化剤に、フェノール性-OH基を有する物を用いたときには、エポキシ樹脂のエポキシ1当量に対して、0.9～1.2当量の範囲が好ましく、0.9当量未満では、硬化しない部分が残る、機械強度が低下し、1.2当量を越えると、硬化剤が残り、絶縁抵抗が小さくなるおそれがある。また、これらの硬化剤は、特性を著しく低下させない範囲で併用することができる。

【0011】さらに、必要な場合には、硬化促進剤を用いることができ、イミダゾール化合物、有機リン化合物、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等を使用でき、第2級アミノ基をアクリロニトリル、イソシアネート、メラミン、アクリレート等でマスク化して潜在性を持たしたイミダゾール化合物を用いることにより、樹脂フィルムの保存安定性を高めることができる。ここで用いられるイミダゾール化合物には、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-エチル-2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-エチル-4-メチルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン等があり、マスク剤としてはアクリロニトリル、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビスエニルイソシアネート、メラミンアクリレート等を用いることができる。これらの硬化促進剤の配合量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01～6重量部が好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、6重量部を越えると保存安定性が悪化することがある。

【0012】ゴム成分は、本発明におけるエポキシ樹脂組成物の硬化物に可撓性を付与する成分であり、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリルゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム等がある。このゴム成分としては、エポキシ基、カルボキシル基等のエポキシ樹脂又はその硬化剤と反応性の官能基を導入したものであることが、エポキシ樹脂との相溶性、耐熱性の点で好ましい。官能基は、上記ゴム成分の製造時にその原料と上記の官能基を有する重合性不飽和化合物（例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有重合性不飽和化合物、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有重合性不飽和化合物）を共重合させることにより導入することができる。また、上記のゴム成

分を過氧化物等で酸化することにより、エポキシ基を導入することもできる。上記のゴム成分としては、重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンの検量線を用いて測定したもの）が20万～120万のものが好ましく、40万～100万のものがより好ましい。分子量が小さすぎると可撓性付与の効果が低下する傾向にあり、大きすぎるとエポキシ樹脂との相溶性が低下する傾向がある。また、分子中の官能基の量は、官能基1個あたりの分子量が1500～6000であることが、エポキシ樹脂等との相溶性、本発明におけるエポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱性の観点から好ましい。ゴム成分の配合量は、ワニス固形分全量に対して8～20wt%が好ましい。8wt%未満では効果が小さく、20wt%を越えると、絶縁特性、Tgが低下することがある。

【0013】充填剤には、シリカやタルク、カオリン、クリスタバライト等に代表されるアルミノシリケート類や水酸化アルミ、酸化アルミ、炭酸カルシウム等の金属酸化物等の表面に極性を有した無機系の物が良い。この充填材の表面極性により、エポキシ樹脂に相溶せず、エポキシゴム製の海島構造をとる際、ゴムの島が微細に分散され、絶縁性を良好にする。

【0014】溶剤には、アセトン、ブタノン、トルエン、キシレン、4-メチル-2-ペンタノン、酢酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドエタノール等が使用でき、単独もしくは併用して使用してもよい。

【0015】さらに、これらに、必要に応じて、本発明の効果を阻害しない範囲で他の化合物、例えば、エッチングレジストやめっきレジストを形成するときに裏面から小差される紫外線を遮蔽するための蛍光剤等を混合することも可能である。

【0016】このような組成物を混合したワニスを、キャリアフィルム上に塗布した後、60～180℃の範囲で加熱して、溶剤を蒸発させて除去すると共に、半硬化を行い、プリント配線板用絶縁樹脂シートとして使用される。ここで言うキャリアフィルムとは、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリフェニレンオキシドフィルム等の乾燥温度に耐えうる有機フィルムや、銅箔、アルミニウム箔、ニッケル箔、銀箔等の金属箔等があり、これらを単独でもしくは組み合わせて用いることができ、例えば、銅層とニッケル層からなる複合箔やポリエチレンテレフタレートフィルムとアルミニウム箔を貼り合わせた複合箔等を用いることができ、これらのキャリアフィルムには、必要に応じて表面を離型剤処理をしたものを使用してもよい。

【0017】

【実施例】実施例1

下記の材料を用いてワニスを配合した。

- ・ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂
エピクロンN-865（大日本インキ株式会社製、商品名） 100重量部
- ・フェノールノボラック樹脂
N-740（大日本インキ株式会社製、商品名） 60重量部
- ・1-シアノ-2-エチル-4-メチルイミダゾール
2E4MZ-CN（四国化成株式会社製、商品名） 0.7重量部
- ・末端カルボキシ化アクリロニトリルブタジエンゴム
PNR-1H（ジェイエスアール株式会社製、商品名） 30重量部
- ・アルキルフェノールフォルムアルデヒド樹脂
ヒタノール2400（日立化成工業株式会社製、商品名） 3.5重量部

これらを混合して、ブタノン150重量部を用いて溶解した。これに無機充填剤であるタルクSWA（浅田製粉株式会社製、商品名）30重量部を配合し、混練り、攪拌しワニスとした。これを、表面を離型剤で離型処理を行った厚さ50 μ mのアルミニウム箔に乾燥硬化後に絶縁層が100 μ mになるように塗布し、80℃で3分、120℃で3分、乾燥・硬化し、絶縁樹脂フィルムを作成した。その後、このフィルムを、内層回路を形成し酸化還元処理して回路表面に微細な凹凸を形成した内層配線板の上に絶縁層を接触するように重ね、50Paの減圧雰囲気下で、ロール温度120℃、圧力4.9mPaの条件でラミネートし、その後180℃で1時間の加熱・硬化処理を行った。その硬化した絶縁層に、アディティブ用接着剤であるHA-21（日立化成ポリマ株式会社製、商品名）をラミネートし、レーザを照射して内層回路に到達する直径0.1mmの穴をあけ、全体を貫通する穴をドリルであけた。その後無電解めっき用触媒溶液HS-202B（日立化成工業株式会社製、商品名）で処理し、回路形成部以外をめっきレジストSR-3000（日立化成工業株式会社製、商品名）でマスクし、クロム酸-硫酸混合溶液で粗化処理を行い、中和及び水洗工程を経て、無電解めっき液L-59めっき液（日立化成工業株式会社製、商品名）に浸漬し、穴内壁と回路部に銅を20 μ mの厚さに析出させて最外層回路パターンを作成した。

【0018】実施例2

実施例1の無機充填剤に代えて、クリスタライト5X（龍森株式会社製、商品名）55重量部を用い、ワニスを作製した。他は同様の配合である。これを、銅箔（G

TS：古河サーキットフォイル社製、商品名）に乾燥硬化後に絶縁層が80 μ mになるように塗布し、乾燥（80℃で3分120℃で3分硬化）し、絶縁樹脂付き銅箔を作成した。その後、この樹脂付き銅箔を内層回路処理及び貫通スルーホールを行った配線板の最外層に絶縁樹脂層を内側に向け、真空下でプレスラミネート（高温保持温度：170℃保持圧力30kgf/cm²保持時間90分）を実施し、絶縁層形成と内層スルーホールの穴埋めを同時に行った。そして外層に窓明け処理をし、レーザ加工処理により非貫通スルーホールを、ドリル加工により貫通スルーホールを形成した。その後無電解めっき用シーダ処理し（HS-202B：日立化成工業株式会社製、商品名）回路形成部以外をめっきレジスト（SR-3000：日立化成工業株式会社製、商品名）でマスクし、クロム-硫酸溶液で粗化処理を行い、中和及び水洗工程を経て無電解めっき液（L-59めっき液：日立化成工業株式会社製、商品名）に浸漬し、スルーホール回路部に銅を18 μ m析出させて最外層パターンと内層の接続を行い、その後ティンティング法により外層パターンを作成した。

【0019】比較例1

実施例1において、無機充填剤を添加せず、ワニスを配合した。その他は、実施例1と同様とした。絶縁性を、85℃/85RH%の恒温高湿槽中で印可電圧50Vをかけ、300hr時間、100M Ω 以上を維持できる絶縁層の厚さで評価した結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

項 目	実施例1	実施例2	比較例
絶縁性	30 μ m	30 μ m	50 μ m

【0021】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によって、厚さが薄くても絶縁抵抗が高いプリント配線板と、

そのようなプリント配線板に用いたときに作業性に優れた絶縁樹脂シートと、その製造方法を提供することができる。

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the insulation resin sheet used for a printed wired board and its printed wired board, and the manufacturing method of the insulation resin sheet.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for electronic parts, such as a semiconductor chip, the integration density is becoming very high.

As for the printed wired board in which electronic parts are carried, in connection with it, densification, such as multilayering of wiring, minute-izing, reduction of the diameter of a connecting hole, narrowing of a connecting hole interval, is performed.

It roughly divides, there are two kinds of methods, one side forms the conductor circuit in two or more substrates beforehand, and multilayering of a printed wired board carries out alignment of these by a pin, and is known as a ****- lamination method multilayered by joining by prepreg.

Another side forms an insulating layer on an inner layer circuit board, forms a circuit conductor on it, and is known as a build up method which only a required number of layers repeats connecting the circuit conductor and inner layer circuit board, performs it, and is multilayered.

[0003] Since junction of a substrate and a substrate is performed to reinforcing agents, such as glass fabrics and paper, in a ****- lamination method using the prepreg with which resin was impregnated, What consists of a filler distributed to the thing, resin, and resin of the sole resin which does not use reinforcing fibers, such as paper and glass fabrics, for an insulating layer comes to be used, and it has come to be able to make thickness thin in recent years from the problem that thickness cannot be made thin.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since insulation resistance will become small if thickness is made thin, it is improved so that insulation resistance may be raised, as the ionic impurity in an insulating layer, etc. are reduced, for example, but the technical problem are insufficient occurs only in such a measure nowadays when the more and more slimming down is demanded. If the varnish was applied one by one and it heated and was dry as work which forms an insulating layer on an inner layer circuit board, Since manufacturing an insulation resin sheet can automate almost all portions and it can be produced in large quantities if the insulation resin sheet which applied the varnish to the carrier film, was heated and dried, and was made into the shape of semi-hardening since efficiency was low is used, Although cost can also be pressed down and an insulating layer is formed on an inner layer circuit board, What is necessary is just to pressurize and heat the insulation resin sheet in piles, and to carry out laminate integration, Although it is not necessary to carry out whenever an inner layer circuit board replaces the adjustment of a varnish and the adjustment of thickness accompanying

spreading activities, and it is efficient, it is easily cracked by the shape of semi-hardening, and since it is [few], and it is divided or an end is missing, a thin insulation resin sheet has the technical problem that workability is not so good.

[0005]An object of this invention is to provide the manufacturing method to the insulation resin sheet which was excellent in workability when it used for a printed wired board with high insulation resistance, and such a printed wired board, even if thickness was thin.

[0006]

[Means for Solving the Problem]A printed wired board of this invention has an epoxy resin, a rubber composition, and an insulating layer that consists of fillers.

[0007]An insulation resin sheet used for a printed wired board of this invention consists of an epoxy resin, a rubber composition, and an insulating layer and a carrier film that consist of fillers.

[0008]A manufacturing method of an insulation resin sheet for printed wired boards of this invention applies to a carrier film an epoxy resin, a rubber composition, and a varnish containing a filler, and heats and dries them further again. .

[0009]

[Embodiment of the Invention]In an epoxy resin, a bisphenol A type epoxy resin, a bisphenol A D epoxy resin, Bisphenol F type epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, Phenol novolak type epoxy resin, cresol novolak type epoxy resin, There are an alicycle type epoxy resin, glycidyl ester typed epoxy resin, glycidyl amine type epoxy resin, a hydantoin type epoxy resin, isocyanurate type epoxy resins and those halogenides, a hydrogenation thing, etc., and how many arbitrary kinds can also be used together. There is no restriction also in the method, the procedure, and temperature which mix these epoxy resins. When fire retardancy is needed for the manufactured insulating resin, it is preferred to blend a halogenation epoxy resin other than the glycidyl ether ghosts of bisphenol A of an essential ingredient, the bisphenol F, or the polycondensation thing of bisphenol A D and formaldehyde or those mixtures. In order to satisfy fire retardancy, without adding those halogenation epoxy Tetrabromobisphenol A, The characteristic can also add compounds generally called fire retardant and fire-resistant auxiliary agent, such as decabromodiphenyl ether, antimony oxide, tetraphenylphosphoretted hydrogen, and a zinc oxide, in the range which does not fall remarkably. As for these fire retardant and fire-resistant auxiliary agents, it is preferred to add 30 or less weight sections to epoxy resin 100 weight section about, and when 30 weight sections are exceeded, there is a possibility that the characteristic may not improve or insulation may fall.

[0010]In an epoxy resin, a hardening agent is usually mixed. Dicyandiamide, novolak type phenol resin, tribromobisphenol A and bisphenol A, and the polycondensation thing of formaldehyde can be used for this hardening agent, and the bisphenol A monomer may be contained in it. In dicyandiamide, a hardening agent remains and loadings have a possibility that insulation resistance may become small, when the portion which the range of 0.4-0.6 Eq is preferred, and is not hardened at less than 0.4 Eq to 1 Eq of epoxy of an epoxy resin remains, mechanical strength falls and 0.6 Eq is exceeded. When the thing which has a phenolic-OH radical is used for a hardening agent, When the portion which the range of 0.9-1.2 Eq is preferred, and does not harden in less than 0.9 Eq remains to 1 Eq of epoxy of an epoxy resin, mechanical strength falls and 1.2 Eq is exceeded, a

hardening agent remains and there is a possibility that insulation resistance may become small. These hardening agents can use the characteristic together in the range which is not reduced remarkably.

[0011]In being required, can use a hardening accelerator and An imidazole compound, An organophosphorus compound, tertiary amine, quarternary ammonium salt, etc. can be used, The preservation stability of a resin film can be improved by using the imidazole compound which masked the 2nd class amino group by acrylonitrile, an isocyanate, melamine, acrylate, etc., and gave latency. In the imidazole compound used here, imidazole, 2-methylimidazole, 4-ethyl-2-methylimidazole, 2-phenylimidazole, 2-undecylimidazole, 1-benzyl-2-methylimidazole, 2-heptadecylimidazole, 4,5-diphenylimidazole, 2-methylimidazoline, 2-ethyl-4-methylimidazoline, 2-undecylimidazoline, There are 2-phenyl-4-methylimidazoline etc. and acrylonitrile, phenylene diisocyanate, TORUI diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, a methylenebis enyl isocyanate, melamine acrylate, etc. can be used as a mask agent. The loadings of the hardening accelerator of ***** have 0.01 to 6 preferred weight section to epoxy resin 100 weight section. In less than 0.01 weight sections, when an effect is small and six weight sections are exceeded, preservation stability may get worse.

[0012]a rubber composition -- this invention -- it is an ingredient which gives flexibility to the hardened material of the epoxy resin composition to kick, and there are acrylonitrile-butadiene rubber, acrylic rubber, butadiene rubber, isobutylene isoprene rubber, etc. It is preferred to introduce epoxy resins, such as an epoxy group and a carboxyl group, or the hardening agent of those, and a reactant functional group as this rubber composition compatibility with an epoxy resin, and in respect of heat resistance. The polymerization nature unsaturated compound in which a functional group has the raw material and the above-mentioned functional group at the time of manufacture of the above-mentioned rubber composition. It can introduce by carrying out copolymerization of (for example, the epoxy group content polymerization nature unsaturated compounds, such as carboxyl group content polymerization nature unsaturated compounds, such as acrylic acid and methacrylic acid, glycidyl acrylate, and glycidyl methacrylate). An epoxy group can also be introduced by oxidizing the above-mentioned rubber composition with a peroxide etc. As the above-mentioned rubber composition, the thing of 200,000-1,200,000 has preferred weight average molecular weight (what was measured using the analytical curve of standard polystyrene with gel permeation chromatography), and the thing of 400,000-1 million is more preferred. When a molecular weight is too small, it is in the tendency for the effect of flexible grant to fall, and when too large, there is a tendency for compatibility with an epoxy resin to fall. As for the quantity of the functional group in a molecule, it is preferred from compatibility with an epoxy resin etc., and a heat-resistant viewpoint of the hardened material of the epoxy resin composition in this invention that the molecular weights per functional group are 1500-6000. 8 - 20wt% of the loadings of a rubber composition are desirable to the varnish solid content whole quantity. Less than [8wt%], when an effect is small and 20wt% is exceeded, an insulating property and Tg may fall.

[0013]The thing of an inorganic system with polarity is good for the surfaces represented by the bulking agent at silica, talc, kaolin, crista baryte, etc., such as metallic oxides, such as aluminosilicates, hydroxylation aluminum, oxidation aluminum, and calcium carbonate. When not dissolving in an epoxy resin but taking the sea island structure of

epoxy-rubber with the surface polarity of this filler, it distributes minutely and the island of rubber makes insulation good.

[0014]Acetone, butanone, toluene, xylene, 4-methyl-2-pentanone, ethyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, AMIDOETA Norian, etc. can be used, and it may be used for it, being independent to a solvent or using together to it.

[0015]when forming other compounds, for example, etching resist and plating resist, in the range which does not check the effect of this invention to these if needed, it is also possible to mix the fluorescence agent for covering the ultraviolet rays by which a small margin is carried out from a rear face, etc.

[0016]After applying the varnish which mixed such a constituent on a carrier film, heat in 60-180 **, evaporate a solvent, and it removes, and semi-hardening is performed and it is used as an insulation resin sheet for printed wired boards. Here with the carrier film to say A polyethylene terephthalate film, The organic film which can bear drying temperature, such as a polybutylene terephthalate film and a polyphenylene oxide film, There are metallic foils, such as copper foil, aluminium foil, nickel foil, and silver leaf, etc., it is independent, or these can be combined and used, For example, the composite foil which consists of a copper layer and a nickel layer, the composite foil which pasted a polyethylene terephthalate film and aluminium foil together, etc. can be used, and what carried out release agent processing for the surface if needed may be used for these carrier films.

[0017]

[Example]The varnish was blended using the material of the example 1 following.

- bisphenol A novolak-type-epoxy-resin Epiclone N-865 (the Dainippon Ink, Inc. make.) trade name 100 weight section and phenol novolak resin N-740 (the Dainippon Ink, Inc. make.) trade name 60 weight section and 1-cyano 2-ethyl-4-methylimidazole 2E4 MZ-CN (made in Shikoku Chemicals, Inc..) trade name 0.7 weight section and end carboxy-ized acrylonitrile-butadiene rubber PNR-1H (J S R incorporated company make.) Trade name 30 weight section and alkylphenol formaldehyde resin HITANORU 2400 (the Hitachi Chemical Co., Ltd. make, trade name) These were mixed 3.5 weight section and it dissolved using butanone 150 weight section. Talc SWA(Asada Milling incorporated company make, trade name) 30 weight section which is an inorganic bulking agent was blended and stirred [kneaded and] to this, and it was considered as the varnish. This was applied so that an insulating layer might be 100 micrometers after dry hardening about the surface at aluminium foil with a thickness of 50 micrometers which performed releasing treatment with the release agent, desiccation and hardening of were done at 120 ** at 80 ** for 3 minutes for 3 minutes, and the insulating resin film was created. Then, pile up so that an insulating layer may be contacted on the inner layer wiring board which formed the inner layer circuit, carried out the oxidation reduction process of this film, and formed detailed unevenness in the circuit surface, and under a 50-Pa decompressed atmosphere, It laminated on condition of the roll temperature of 120 **, and pressure 4.9mPa, and heat hardening treatment of 1 hour was performed at 180 ** after that. The hole with a diameter of 0.1 mm which laminates HA-21 (the Hitachi Kasei Polymer Co., Ltd. make, trade name) which is the adhesives for additives in the hardened insulating layer, irradiates it with laser, and arrives at an inner layer circuit was made, and the hole which penetrates the whole was made with the drill. catalyst solution HS-202for after that

nonelectrolytic plating B (the Hitachi Chemical Co., Ltd. make.) processing with a trade name -- except for a circuit formation part -- plating-resist SR-3000 (the Hitachi Chemical Co., Ltd. make.) The mask was carried out with the trade name, the chromic acid-sulfuric acid mixed solution performed roughening treatment, it was immersed in electroless plating liquid L-59 plating liquid (the Hitachi Chemical Co., Ltd. make, trade name) through neutralization and a washing process, copper was deposited in thickness of 20 micrometers at the hole wall and the circuit part, and the outermost layer circuit pattern was created.

[0018]It replaced with the inorganic bulking agent of example 2 Example 1, and the varnish was produced usingX[5] (made in [Tatsumori, Inc.], trade name) crystallite 55 weight section. Others are the same combination. It applied and this was dried so that an insulating layer might become copper foil (GTS: the Koga circuit foil company make, trade name) after dry hardening at 80 micrometers (it hardens at 120 ** at 80 ** for 3 minutes for 3 minutes), and copper foil with insulating resin was created. Then, an insulating resin layer is turned to the outermost layer of the patchboard which performed inner layer circuit processing and a penetration through hole for this copper foil with resin inside, The press lamination (elevated-temperature retention temperature: 170 ** hold pressure 30 kgf/cm² retention-time 90 minutes) was carried out under the vacuum, and stopgap of insulating-layer formation and a inner layer through hole was performed simultaneously. And window down processing was carried out, the non-penetrating through hole was formed by laser-beam-machining processing, and the penetration through hole was formed in the outer layer by drilling. carrying out Cedar processing for nonelectrolytic plating after that (HS-202B:Hitachi Chemical Co., Ltd. make.) except for a trade name circuit formation part -- plating resist (SR-3000:Hitachi Chemical Co., Ltd. make.) carry out a mask with a trade name, perform roughening treatment with a chromate acid mixture solution, and pass neutralization and a washing process -- electroless plating liquid (L-59 plating liquid: -- the Hitachi Chemical Co., Ltd. make.) It was immersed in the trade name, and 18 micrometers of copper was deposited in the through hole circuit part, connection of an outermost layer pattern and a inner layer was made, and the outer layer pattern was created by the tinting method after that.

[0019]In comparative example 1 Example 1, an inorganic bulking agent was not added but the varnish was blended. Others presupposed that it is the same as that of Example 1. The seal-of-approval voltage 50V is applied for insulation in the homoiothermal highly humid tub of 85 ** / 85RH%, and the result evaluated by thickness of 300hr time and the insulating layer which can maintain not less than 100 M omega is shown in Table 1.

[0020]

[Table 1]

[0021]

[Effect of the Invention]The insulation resin sheet which was excellent in workability when it used for a printed wired board with high insulation resistance and such a printed wired board by this invention even if thickness was thin as explained above, and its manufacturing method can be provided.